

Die Glykoside
von *Acokanthera Schimperii* (A. DC.)
Benth. et Hook.

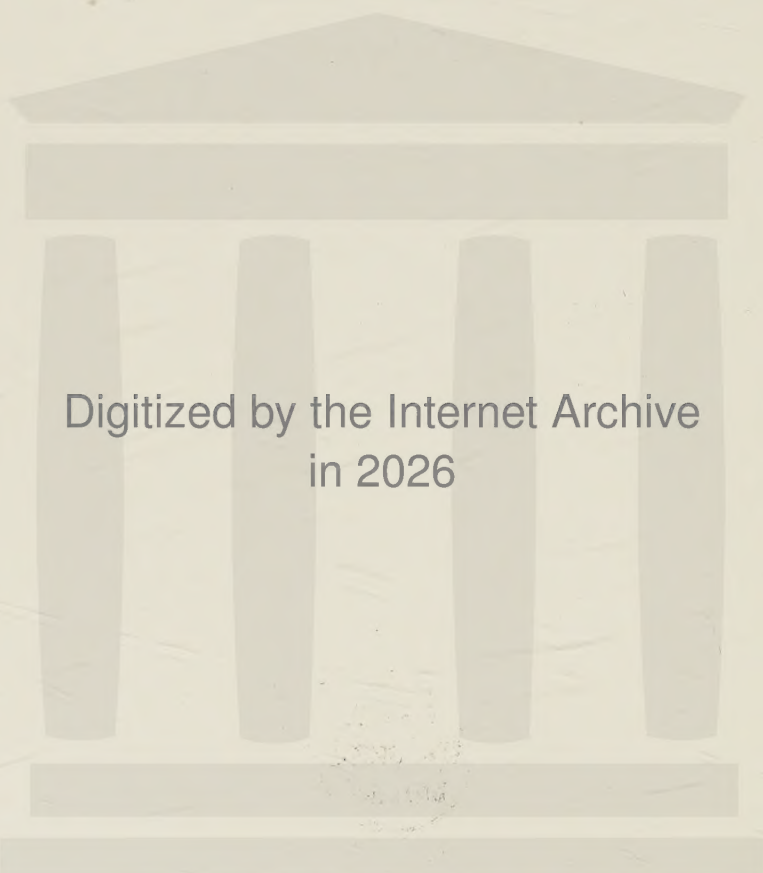
Verkürzte Fassung der
INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

FELIX THUDIUM
aus Basel

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1958



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546710_0003

Die Glykoside
von *Acokanthera Schimperi* (A. DC.)
Benth. et Hook.

Verkürzte Fassung der
INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

FELIX THUDIUM
aus Basel



Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1958

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Erlenmeyer* und Dr. *T. Reichstein*.

Basel, den 4. März 1958.

Prof. Dr. *K. Meyer*,
Dekan.

Herrn *Felix Thudium* wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 4. März 1958 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 4. März 1958 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

„*Die Glykoside von Acokanthera Schimperii (A. DC.) Benth. et Hook.*“

und

„*Untersuchung von Giriamia-Pfeilgift*“

kann eingesehen werden:

1. in der Organisch-chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Die Glykoside von *Acokanthera Schimperi* (A. DC.) Benth. et Hook. 2. Mitteilung¹⁾. Untersuchung des Wurzel- und Zweig-Holzes der Form, die von den *Wa-Giriama* zur Pfeilgiftbereitung verwendet wird²⁾.

Acokanthera Schimperi (A. DC.) Benth. et Hook. ist eine sehr polymorphe Art⁴⁾. Eine bestimmte Form wird von den *Wa-Giriama* zur Gewinnung von Pfeilgift verwendet, von dem wir kürzlich eine frische Probe analysieren konnten⁵⁾. Dank den Bemühungen der Herren P. R. O. Bally⁶⁾ und H. Leuenberger⁶⁾ konnten wir die drei folgenden Proben der authentischen, von den Giriama benützten Stammpflanze erhalten.

430 g getrocknete Wurzel, entspr. Herbarmuster B 8541. Gesammelt von Herrn P. R. O. Bally am 11. Febr. 1953 bei Bamba (Kilifi-District in Kenya). Es handelt sich um einen einzelnen, in einem Maisfeld stehenden Baum. Er wurde vom Chief von Bamba als die richtige Pflanze bezeichnet⁵⁾.

3,8 kg getrocknetes Holz (Äste), entspr. Herbarmuster B 9342. Gesammelt von Herrn Hans Leuenberger am 17. Nov. 1953 mit Bewilligung der Behörden. Es handelte sich um eine kleine Gruppe von Bäumen, die von dem *Lalo-Elder Mudata wa Tuwa* (vgl. Photo bei ⁵⁾) bezeichnet worden war. Sie wuchsen um die Hüttengruppe *Mzawara Zazu* (vgl. Skizze Fig. 1) des Giriama-Mannes namens *Girao*, ca. 7 km südöstlich von Bamba. Herr Leuenberger vermutet, dass die Bäume vor längerer Zeit angepflanzt wurden.

1,54 kg getrocknete Samen, entspr. Herbarmuster B 9342. Mit Erlaubnis der Behörden erhielt der Giriama-Mann *Girao* durch *Mudata wa Tuwa* den Auftrag, gegen entspr. Entschädigung ca. im März 1954 einen Korb reifer Früchte der oben genannten Bäume zu sammeln, die Kerne zu trocknen und sie dem District Officer in Kilifi, Herrn *Alan Simmance*, zu übergeben⁷⁾. Dies ist geschehen. Der District Officer sandte die Samen Herrn P. R. O. Bally nach Nairobi, wo sie (weil leicht angeschimmelt) nachgetrocknet (deklariertes Gewicht 4 1/2 lbs) und am 28. 4. 54 nach Basel speditiert wurden. Sie sind hier am

¹⁾ 1. Mitteilung vgl. K. Mohr, F. Thudium, O. Schindler & T. Reichstein, Helv. **40**, 2199 (1957), sowie frühere bei A. Friesiorum.

²⁾ Auszug aus der Diss. F. Thudium, Basel 1958.

³⁾ 188. Mitt.: O. Schindler & T. Reichstein, Helv. **41**, 736 (1958).

⁴⁾ Vgl. die Angaben bei ¹⁾. Nach M. Pichon, Mém. Museum national hist. nat., nouvelle Série, **24**, 111 (1948), wäre die Pflanze als *Carissa Schimperi* zu bezeichnen. Wir behalten hier die ältere Benennung bei, weil sie in der chemischen Literatur eingebürgert ist.

⁵⁾ P. R. O. Bally, F. Thudium, K. Mohr, O. Schindler & T. Reichstein, Helv. **41**, 446 (1958). In dieser Arbeit ist ein Fehler zu korrigieren. Bei Fußnote 54 (S. 455) ist statt Helv. **41**, 250 (1958) zu setzen: vgl. Diss. F. Thudium, Basel 1958, sowie spätere Mitteilung von F. Thudium, O. Schindler & T. Reichstein, Helv. **41** (1958).

⁶⁾ Wir danken den Herren P. R. O. Bally und H. Leuenberger auch hier bestens für alle ihre Bemühungen.

⁷⁾ Wir möchten auch hier den zuständigen Behörden sowie dem District Officer in Kilifi und allen oben Genannten für ihre freundliche Hilfe bei der Beschaffung des Untersuchungsmaterials bestens danken.

28. Mai 1954 in gutem Zustand angekommen. Entfernung verbliebener Fruchtteile etc. gab 1,54 kg reine Samen.

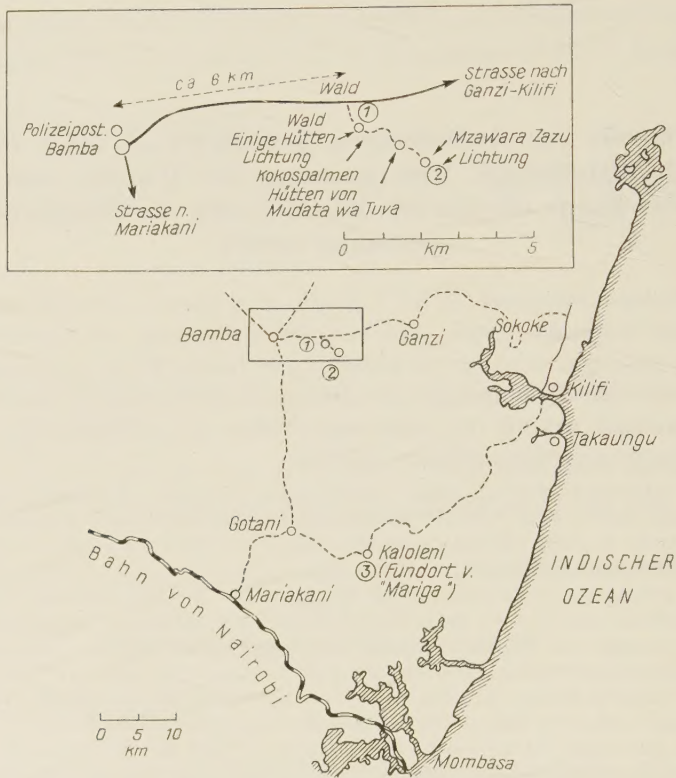


Fig. 1.

Skizze von Central-Giriama mit den Fundorten. 1 = Fundort der «Mugulare»⁸⁾; 2 = Mzawara Zazu, Standort der *Acokanthera* B 9342; 3 = Fundort der «Mariga»⁹⁾.

Die zwei Herbarmuster B 8541 und B 9342 (vgl. Fig. 2) wurden durch Herrn P. R. O. Bally⁸⁾ genau verglichen und ergaben praktisch völlige Übereinstimmung. Sie wurden weiter Herrn R. D. Meikle⁹⁾ zur Begutachtung übersandt. Er bestätigte die Bestimmung als *A. Schimper* (*A. DC.*) Benth. und erklärte, dass er bei Verwendung seines provisorischen Klassierungsvorschlags¹⁾ beide Muster zu der Variante stellen würde, die als *A. ouabaïo* Poiss. (*non Schweinf. ex Lewin nec Markgraf*) beschrieben ist.

Chemische Untersuchung der Wurzeln von Nr. B 8541 und des Holzes von Nr. B 9342. Die Extraktion geschah wie früher beschrieben. Sie wurde jeweils in 2 Portionen durchgeführt und gab die in Tab. 1 und 2 genannten Ausbeuten an Rohextrakten.

⁸⁾ Botanist im Coryndon Memorial Museum in Nairobi.

⁹⁾ Botanist im Herbarium der Royal Botanic Gardens Kew, Richmond (Surrey), England.



Fig. 2.

Herbarmuster B 9342, *Acokanthera Schimperi* (A.DC.) Benth. et Hook. aus Mzawara Zazu (Nr. 2 in Fig. 1) bei Bamba. Gesammelt von H. Leuenberger im Nov. 1953.

Aus den Chf-Alk-(3:2)-Extrakten konnten aus beiden Proben durch direkte Kristallisation leicht reines Ouabain isoliert werden. Die Untersuchung der 6 Extrakte in Papierchromatogrammen (Fig. 3-9) zeigte, dass beide Pflanzen-

Tabelle 1.

Ausbeuten an Rohextrakten aus Wurzeln von Nr. B 8541.

	Erste Portion 3,6 g Wurzeln	Zweite Portion 425 g Wurzeln
Chf-Extr.	78 mg entspr. 2,16%	6,9 g entspr. 1,62%
Chf-Alk-(2:1)-Extr. . .	22 mg entspr. 0,61%	1,95 g entspr. 0,46%
Chf-Alk-(3:2)-Extr. . .	31 mg entspr. 0,86%	1,88 g ¹⁰⁾ entspr. 0,44%
Krist. Ouabain aus letzterem		0,7 g entspr. 0,165%

Tabelle 2.

Ausbeuten an Rohextrakten aus dem Holz von Nr. B 9342.

	Erste Portion 1,83 kg	Zweite Portion 1,2 kg
Chf-Extr.	9,5 g entspr. 0,52%	8,45 g entspr. 0,70%
Chf-Alk-(2:1)-Extr. . .	6,2 g entspr. 0,34%	3,53 g entspr. 0,29%
Chf-Alk-(3:2)-Extr. . .	7,9 g entspr. 0,43%	5,88 g entspr. 0,49%
Krist. Ouabain aus letzterem	3,1 g entspr. 0,17%	1,265 g entspr. 0,106%

Proben genau dieselben Glykoside enthielten¹¹⁾. Die Identifizierung der Flecke geschah durch direkten papierchromatographischen Vergleich¹³⁾ mit den krist., aus den Samen von Nr. B 9342 isolierten Glykosiden (siehe spätere Mitteilung¹²⁾). Alle diese Glykoside wurden nämlich auch in den genannten Samen beobachtet¹⁴⁾. Aus diesen Gründen wurde die präparative Trennung der Extrakte der beiden Holzproben nur teilweise durchgeführt, soweit sie sich durch Adsorptionschromatographie und fraktionierte Kristallisation bewerkstelligen liess¹⁵⁾. Die Bemühungen zur möglichst vollständigen Auftrennung aller Glykoside konzentrierten wir auf die Samen¹²⁾. Durch die genannten Massnahmen erhielten wir (ausser dem genannten Ouabain) die folgenden Kristalle:

¹⁰⁾ Ausserdem wurden hier 2,85 g (0,66%) in An unlösliches halbkrist. Pulver (Saponin?) erhalten (davon 1,41 g beim Ausschütteln mit Chf und 1,44 g aus dem rohen Chf-Alk-(3:2)-Extr.), das mit *Kedde*-Reagens keine Färbung gab. Es wurde bisher noch nicht weiter untersucht.

¹¹⁾ Einzig der beim Chf-Extr. des Holzes von Nr. B 9342 erhaltene, sehr schwache Fleck R1/R2 wurde beim Chf-Extr. der Wurzeln von Nr. B 8541 nicht beobachtet.

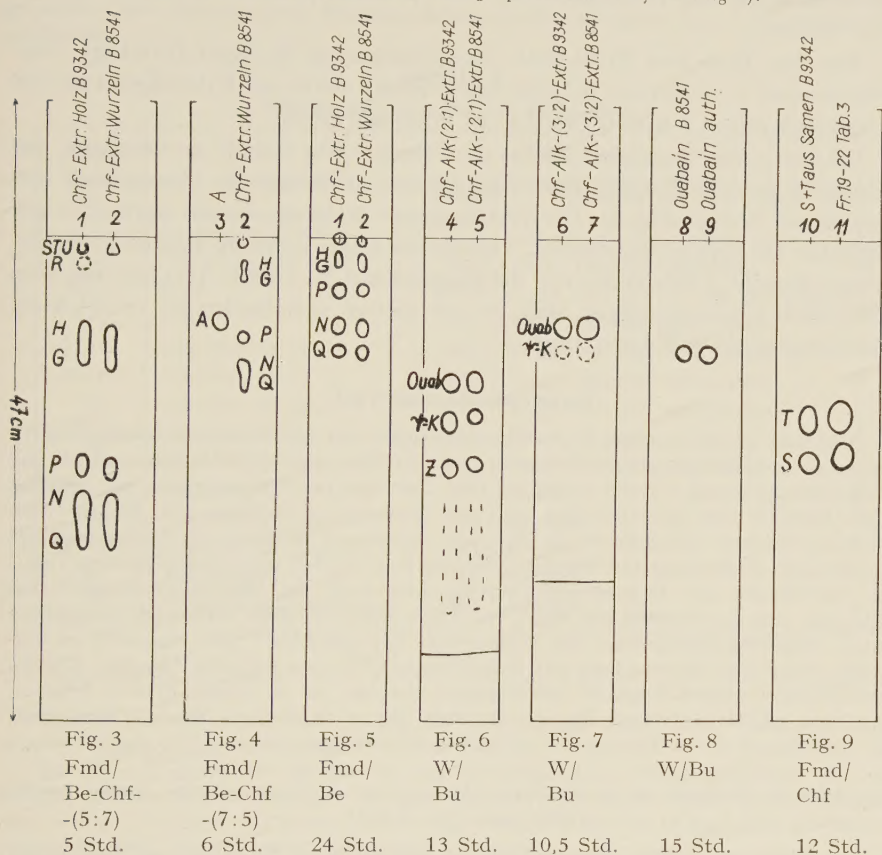
¹²⁾ *F. Thudium*, *O. Schindler* & *T. Reichstein*, spätere Mitt.

¹³⁾ Von den entsprechenden Papierchromatogrammen wird hier nur eines reproduziert (vgl. Fig. 10 im Exper. Teil).

¹⁴⁾ Darüber hinaus enthielten die Samen¹²⁾ noch die Glykoside V, W, FTh 25, FTh 13, Y1, Y2, Digluco-P und Digluco-N. Entsprechende Flecke wurden in den Papierchromatogrammen der beiden Holzproben nicht oder höchstens sehr schwach erhalten. FTh 13, Y1 und Y2 zeigen im benützten System W/To-Bu-(1:1) praktisch dieselbe Laufstrecke und geben nur einen Fleck¹²⁾.

¹⁵⁾ Es handelt sich um sehr schwer trennbare Gemische. Eine erfolgreiche Trennung gelang bisher nur durch mühsame Verteilungschromatographie.

Beispiele für die papierchromatographische Identifizierung¹⁶⁾.



1. ca. 0,3 mg Chf-Extr. aus Holz von Nr. B 9342
2. ca. 0,3 mg Chf-Extr. aus Wurzeln von Nr. B 8541
3. 0,03 mg Acovenosid A
4. ca. 0,3 mg Chf-Alk-(2:1)-Extr. aus Holz von Nr. B 9342
5. ca. 0,3 mg Chf-Alk-(2:1)-Extr. aus Wurzeln von Nr. B 8541
6. ca. 0,3 mg Chf-Alk-(3:2)-Extr. aus Holz von Nr. B 9342
7. ca. 0,3 mg Chf-Alk-(3:2)-Extr. aus Wurzeln von Nr. B 8541
8. 0,03 mg Ouabain aus Chf-Alk-(3:2)-Extr. aus Wurzeln von Nr. B 8541
9. 0,03 mg Ouabain authentisch aus *Strophanthus gratus*
10. ca. 0,06 mg krist. Gemisch der Acoschimperoside S und T¹²⁾ aus den Samen von *Acokanthera Schimperi* Nr. B 9342
11. ca. 0,06 mg Kristallgemisch aus Fr. 19–22, Tab. 3, von Al₂O₃-Chromatographie der 6,9 g Chf-Extr. aus Wurzeln von *Acokanthera Schimperi* Nr. B 8541.

Aus den Wurzeln von Nr. B 8541: Acoschimperosid N¹⁾ (nach Papierchromatogramm noch eine Spur Q enthaltend), Acoschimperosid P (ein neuer Stoff), Acolongiflorosid H¹⁷⁾ (nach Papierchromatogramm noch etwas N ent-

¹⁶⁾ Abkürzungen vgl. Einleitung zum Exper. Teil.

¹⁷⁾ P. R. O. Bally, K. Mohr & T. Reichstein, Helv. **34**, 1740 (1951).

haltend), sowie ein Kristallgemisch der Acoschimperoside S und T (beides neue Stoffe).

Aus dem Holz von Nr. B 9342: Acoschimperosid N (Spur Q-haltig), Acoschimperosid P, Substanz R2 (ein neuer Stoff) sowie ein Kristallgemisch der Acoschimperoside T und U (auch U ist ein neuer Stoff).

Eindeutig war in beiden Fällen der relativ hohe Gehalt an Ouabain, das sich leicht in reiner Form in Kristallen erhalten liess, und die Abwesenheit von Acovenosid A (vgl. Fig. 4). Die verschiedenen Nebenglykoside werden in der folgenden Mitteilung besprochen. Von diesen zeigte eines im Papierchromatogramm dieselbe Laufstrecke wie Acolongiflorosid K. Durch Acetylierung liess sich jedoch eindeutig zeigen, dass es von diesem verschieden ist; es wird als Acoschimperosid ψ -K bezeichnet.

Experimenteller Teil.

Alle Smp. wurden auf dem Kofler-Block bestimmt und sind korrigiert. Fehlergrenze in benützter Ausführungsform bis 200° etwa $\pm 2^\circ$, darüber etwa $\pm 3^\circ$. Substanzproben zur Drehungsbestimmung wurden 1 Std. bei 0,01 Torr und $60\text{--}70^\circ$ getrocknet, zur Analyse 5 Std. bei 0,01 Torr und 110° über P_2O_5 mit Einwaage im Schweinchen. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Chf-Ae-(1:3), Waschen mit 2-n.HCl, 2-n. Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen im Vakuum. Ausführung der Adsorptionschromatographie nach der Durchlaufmethode¹⁸⁾ an Al_2O_3 , das ohne Anwendung von Säure von Alkali befreit¹⁹⁾, aber nur bei 180° reaktiviert wurde. Papierchromatographie mit entsäuertem Formamid²⁰⁾²¹⁾ oder Wasser²²⁾ als stationäre Phase und Entwicklung mit *Kedde*-Reagens²⁴⁾ nach früheren Angaben. Für die Lösungsmittel werden folgende Abkürzungen benützt: Ae = Äther, Alk = Äthanol, An = Aceton, Be = Benzol, Bu = n-Butanol, Chf = Chloroform, Fmd = Formamid, Me = Methanol, Py = Pyridin, To = Toluol, W = Wasser.

Extraktion der Wurzeln von Acokanthera Schimperii aus der Umgebung von Bamba, entspr. Herbarmuster Nr. B 8541.

3,6 g Wurzeln wurden gepulvert und in üblicher Weise²⁵⁾ extrahiert; Emulsionen wurden durch Zentrifugieren getrennt. Erhalten wurden die in Tab. 1 genannten Mengen an Extrakten. Sie dienten für die Papierchromatographie.

425 g Wurzeln wurden analog behandelt und lieferten die in Tab. 1 genannten Mengen an Extrakten. Beim Ausschütteln mit Chf wurden aus der wässrigen Phase 1,41 g wasserlösliches und in An unlösliches, kristallines Pulver (Saponin) abgetrennt, das mit *Kedde*-Reagens keine Färbung gab und das bisher noch nicht untersucht wurde. 1,44 g gleiches Material wurde beim Aufnehmen des rohen Chf-Alk-(3:2)-Extrakts in Me erhalten.

¹⁸⁾ T. Reichstein & C. W. Shoppee, Disc. Farad. Soc. Nr. 7, 305 (1949).

¹⁹⁾ J. v. Euw, A. Lardon & T. Reichstein, Helv. 27, 1287, und zwar S. 1292, Fussnote 2 (1944).

²⁰⁾ O. Schindler & T. Reichstein, Helv. 34, 108 (1951).

²¹⁾ Die Imprägnierung des Papiers erfolgte mit An-Fmd-(3:1) nach ²²⁾.

²²⁾ H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. 36, 357 (1953).

²³⁾ E. Schenker, A. Hunger & T. Reichstein, Helv. 37, 680 (1954).

²⁴⁾ I. E. Bush & D. A. H. Taylor, Biochem. J. 52, 643 (1952).

²⁵⁾ Die Extraktionen und die ersten Ausschüttelungen erfolgten wie bei P. R. O. Bally, K. Mohr & T. Reichstein, Helv. 35, 45 (1952); hingegen wurde zum Schluss die eingeengte wässrige Phase mit Na_2SO_4 halb gesättigt und mit Chf-Alk-(3:2) ausgeschüttelt wie bei H. Muhr, A. Hunger & T. Reichstein, Helv. 37, 403 (1954) beschrieben.

Trennung des Chf-Extrakts. Die 6,9 g Chf-Extr. wurden an 200 g Al_2O_3 chromatographiert. Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 700 ml der in Tab. 3 genannten Lösungsmittel.

Tabelle 3.

Chromatographie von 6,9 g Chf-Extr.

Fraktions-Nr.	Lösungsmittel	Eindampfrückstand	
		Menge in mg	Habitus, bei Kristallen: Smp. und Art
1-2	Be-Chf-(2:1)	910	Krist. 149-220° ätherlöst.
3-7	Chf	2314	Krist. 232-247° u. 259-262° (N, P)
8-11	Chf	297	Krist. 230-240° (H, unrein)
12-13	Chf-Me-(99:1)	565	Krist. 231-240° (H, unrein)
14-15	Chf-Me-(99:1)	118	Krist. 241-256° (H, unrein)
16	Chf-Me-(98:2)	71	Krist. 241-256° (H, unrein)
17-18	Chf-Me-(98:2)	117	Krist. Gemisch
19-22	Chf-Me-(95:5)	445	Krist. 260-264° (S + T)
23-24	Chf-Me-(92:8)	153	amorph
25-26	Chf-Me-(87:13)	130	amorph
27-28	Chf-Me-(80:20)	55	amorph
29	Gemisch ²⁶⁾	10	amorph
30	Gemisch + 1% Eisessig	865	amorph
Total		6050	

Die Fr. 1-2 gaben aus Me 156 mg Kristalle. Leicht ätherlöslich. *Kedde*-Reaktion negativ, H_2SO_4 gab keine Färbung. Nicht untersucht.

Die Fr. 3-7 gaben aus Me-Ae 730 mg Kristallgemisch. Umkristallisieren aus An lieferte 322 mg Acoschimperosid N, Smp. 235-241°, das nach Papierchromatogramm noch wenig Q enthielt. Die letzten Mutterlaugen lieferten aus An 47 mg reines Acoschimperosid P, Smp. 259-262° (H_2SO_4 -Reaktion rein gelb).

Die Fr. 8-16 gaben aus An 138 mg unreines Acolongiflorosid H, Smp. 230-256°, das nach Papierchromatogramm noch etwas Acoschimperosid N enthielt.

Die Fr. 19-22 gaben aus An farblose Nadeln, Smp. 260-264°. Dreimaliges Umkristallisieren aus An gab 55 mg lange Blättchen, Smp. 263-264°. Nach Papierchromatogramm handelte es sich um ein Gemisch der Acoschimperoside S und T.

Der Chf-Alk-(2:1)-Extrakt (1,95 g) wurde präparativ nicht getrennt.

Die 1,88 g Chf-Alk-(3:2)-Extr. gaben aus Me-Ae nach 6 Tagen 166 mg und die Mutterlauge nach längerem Stehen weitere 530 mg, total 696 mg (= 0,164%) krist. Ouabain, Smp. 180-190°, $[\alpha]_D^{24} = -42,2^\circ \pm 2^\circ$ (c = 1,446 in Me). (Mischprobe, Papierchromatogramm).

Extraktion des Holzes von Acokanthera Schimperi aus Mzawara Zazu, entspr. Herbarmuster Nr. B 9342 (ausgeführt Juli 1954). 3,03 kg Holz (vorwiegend grobe Äste) wurden in 2 Portionen (1,83 kg und 1,2 kg) in kleine Stücke zersägt, mit der Schlagmühle gepulvert und wie üblich²⁵⁾ extrahiert. Erhalten wurden die in Tab. 2 genannten Mengen an Extrakten.

Trennung des Chf-Extrakts. Die 8,45 g Chf-Extr. aus 1,2 kg Holz (zweite Portion) wurden an 250 g Al_2O_3 chromatographiert. Zum Nachwaschen jeder Fraktion dienten je 800 ml der in Tab. 4 genannten Lösungsmittel.

²⁶⁾ Gemisch gleicher Teile Chf, Me und Äthylacetat.

Tabelle 4.

Chromatographie von 8,45 g Chf-Extr.

Fraktions-Nr.	Lösungsmittel	Eindampfrückstand	
		Menge	Habitus, bei Kristallen Smp.
1–5	Be-Chf-(50:50)	1006	<i>Kedde</i> -negativ Krist. 80°/133–141°
6–7	Chf	255	<i>Kedde</i> -negativ amorph
8–11	Chf	1746	222–240°, teilw. bis 270°
12–20	Chf	520	210–260°, teilw. bis 270°
21–25	Chf-Me-(99:1)	485	257–274° und 275–280°
26	Chf-Me-(99:1)	52	amorph
27	Chf-Me-(98:2)	134	amorph
28	Chf-Me-(98:2)	103	266–280°
29–30	Chf-Me-(98:2)	208	amorph
31–34	Chf-Me-(95:5)	1477	amorph
35	Chf-Me-(90:10)	425	265–275°
36–37	Chf-Me-(90:10)	99	amorph
38	Chf-Me-(80:20)	163	amorph
39	Gemisch ²⁶⁾ + 2% Eisessig	869	amorph
Total		7542	

Die Fr. 1–5 gaben aus Me 116 mg Kristalle, Doppel-Smp. 80°/133–141°, *Kedde*-negativ, nicht untersucht.

Die Fr. 8–11 lieferten durch fraktionierte Kristallisation aus An-Ae und reinem An 305 mg Acoschimperosid N, Smp. 234–239°, das nach Papierchromatogramm noch wenig Acoschimperosid Q enthielt, sowie 134 mg reines Acoschimperosid P, Smp. 273–275°.

Die Fr. 12–25 gaben Kristallgemische, die durch Kristallisation nicht getrennt werden konnten.

Die Kristalle aus den Fraktionen 28 und 35 wurden nicht weiter untersucht.

Alle Mutterlaugen aus den Fr. 8–25 wurden vereinigt (1,65 g) und nochmals sorgfältig an 50 g Al₂O₃ chromatographiert. Die meisten der Fraktionen lieferten Kristalle, doch erwiesen sich alle nach Papierchromatogramm als Gemische.

Von den 9,5 g Chf-Extr. aus 1,83 kg Holz (erste Portion) wurden 5,6 g (entspr. 1,08 kg Holz) an 170 g Al₂O₃ chromatographiert. Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 560 ml der in Tab. 5 genannten Lösungsmittel.

Die Fr. 5 und 6 gaben aus Me-Ae 465 mg rohes Acoschimperosid N, das nach Papierchromatogramm noch wenig Q und P enthielt. Auf weitere Trennungsversuche bei den Fraktionen 5–16 wurde verzichtet.

Fr. 17 gab aus An-Ae 33 mg gelblich gefärbte Kristalle, Smp. 150–210°, die im Papierchromatogramm nur den R2-Fleck zeigten.

Die Fr. 18 und 21 gaben aus An-Ae zusammen 10 mg Kristalle, die nach Papierchromatogramm ein Gemisch von T und U darstellten.

Die Chf-Alk-(2:1)-Extrakte wurden nur papierchromatographisch geprüft (vgl. Fig. 6 und Fig. 14).

Isolierung des Ouabains. Die 5,88 g Chf-Alk-(3:2)-Extrakt aus 1,2 kg Holz gaben aus Me-Ae insgesamt 1,265 g (0,105%) krist. Ouabain, Stäbchen vom Smp. 204–209°. Die 7,9 g Extrakt aus 1,83 kg Holz lieferten analog 3,1 g (0,17%) krist. Ouabain, Smp. 180–186°, $[\alpha]_D^{20} = -38,7^\circ \pm 3^\circ$ (c = 0,843 in Me). Nach Papierchromatogramm (Fig. 15) einheitlich und identisch mit authentischem Material aus den Samen von *Strophanthus gratus*.

Tabelle 5.
Chromatographie von 5,6 g Chf-Extrakt.

Fraktions-Nr.	Lösungsmittel	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Papierchromatogramm ²⁷⁾	Habitus, bei Kristallen ²⁸⁾ : Smp.
1-4	Chf	456	nicht gepr.	<i>Kedde</i> -positiv, amorph
5-7	Chf-Me-(99,5:0,5)	1153	Q,N, wenig P	228-240°
8-9	Chf-Me-(99:1)	120	Q,N,P	Gemische, 225-236° und 230-255°
10	Chf-Me-(99:1)	79	P, wenig H	210-240°
11	Chf-Me-(99:1)	140	G, H	235-256°
12	Chf-Me-(99:1)	83	G, H	245-275°, Nadeln
13	Chf-Me-(99:1)	55	G, H	260-276°
14-16	Chf-Me-(98:2)	268	G, H	261-269°
17	Chf-Me-(96:4)	197	R1 + R2	150-210°
18	Chf-Me-(96:4)	150	S,T,U, wenig R1 + R2	258-262°, Nadeln
19-20	Chf-Me-(96:4)	177	nicht gepr.	amorph
21	Chf-Me-(92:8)	250	S,T,U	248-256°, Nadeln
22-23	Chf-Me-(92:8)	242	<i>Kedde</i> schwach	amorph
24-25	Chf-Me-(80:20)	447	<i>Kedde</i> negativ	amorph
26-29	Chf-Me-(50:50)	355	<i>Kedde</i> negativ	amorph
30	Gemisch ²⁸⁾ + 2% Eisessig	19	<i>Kedde</i> negativ	amorph
Total		4191		

Beschreibung der weiteren in Kristallen isolierten Stoffe.

Acoschimperosid N. Aus Me-Ae, dann aus Me und aus reinem An farblose Blättchen, Smp. 235-241°, $[\alpha]_D^{20} = -103,6^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,149$ in Me). Nach Smp., Drehung, Mischprobe, Papierchromatogramm und Farbreaktion mit 84proz. H_2SO_4 identisch mit authentischem Material¹⁾. Nach Papierchromatogramm enthielt es noch eine Spur Q.

Acoschimperosid P. Präparat aus Holz von Nr. B 9342. Aus An farblose hexagonale Plättchen, Smp. 273-275° (Zers.), $[\alpha]_D^{21} = -38,1^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,34$ in Me). Gewichtsverlust bei Trocknung 1,2% (OAB).

$C_{32}H_{48}O_{10}$ (592,70) Ber. C 64,84 H 8,16% Gef. C 64,90 H 8,22% (OAB)

Präparat aus Holz von Nr. B 8541. Smp. 259-262° (Zers.), $[\alpha]_D^{23} = -37,2^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,129$ in Me). Gewichtsverlust bei Trocknung 2% (A. P.).

$C_{32}H_{48}O_{10}$ (592,70) Ber. C 64,84 H 8,16 OCH_3 5,24%
Gef. „ 65,10 „ 8,21 „ 5,33% (A.P.)

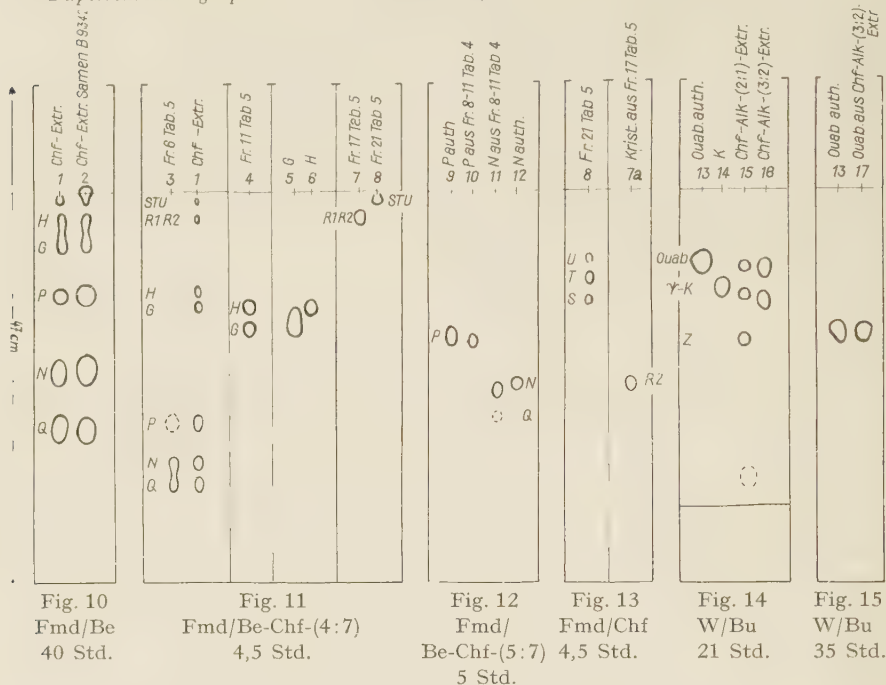
Farbreaktionen mit 84proz. H_2SO_4 : orange-gelb (1'), orange (5'), braun-orange (30'), orange-braun (60'), ocker (240').

O-Acetyl-Acoschimperosid P. 16 mg Acoschimperosid P (nicht ganz reine Kristallisate) wurden mit 0,6 ml Py und 0,4 ml Acetanhydrid acetyliert (18 Std. bei 20°, dann $\frac{1}{2}$ Std. bei 60°). Übliche Aufarbeitung gab 19 mg Rohacetat, das bisher nicht kristallisierte.

²⁷⁾ In den Systemen Fmd/Be-Chf-(4:7) vgl. Fig. 11 und Fmd/Chf vgl. Fig. 13.

²⁸⁾ Fr. 5-8 aus Me-Ae, Fr. 9-21 aus An-Ae.

Papierchromatographische Kontrolle der Präparate aus dem Holz von Nr. B 9342.



- 1 = 0,5 mg Chf-Extr. aus dem Holz von Nr. B 9342
- 2 = 0,5 mg Chf-Extr. aus den Samen von Nr. B 9342¹²⁾
- 3 = 0,1 mg Fr. 6 von Tab. 5
- 4 = 0,06 mg Fr. 11 von Tab. 5
- 5 = 0,03 mg Acolongiflorosid G
- 6 = 0,03 mg Acolongiflorosid H
- 7 = 0,05 mg Fr. 17 von Tab. 5
- 7a = 0,05 mg Kristalle aus Fr. 17 von Tab. 5.
- 8 = 0,05 mg Fr. 21 von Tab. 5
- 9 = 0,03 mg Acoschimperosid P aus Wurzeln von Nr. B 8541
- 10 = 0,03 mg Acoschimperosid P aus Fr. 8–11 von Tab. 4
- 11 = 0,05 mg Acoschimperosid N aus Fr. 8–11 von Tab. 4
- 12 = 0,03 mg Acoschimperosid N authentisch
- 13 = 0,03 mg Ouabain authentisch aus *Strophanthus gratus*
- 14 = 0,03 mg Acolongiflorosid K
- 15 = 0,3 mg Chf-Alk-(2:1)-Extr. aus Holz von Nr. B 9342
- 16 = 0,3 mg Mutterlauge von Chf-Alk-(3:2)-Extr. aus Holz von Nr. B 9342 nach Kristallisation von Ouabain
- 17 = 0,03 mg Ouabain aus Chf-Alk-(3:2)-Extr. von Nr. B 9342

Substanz R2. Die Kristalle aus Fr. 17 in Tab. 5 waren gelb gefärbt und schmolzen bei 150–210°, $[\alpha]_D^{23} = -10,9^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,811$ in Me). Erst mehrmaliges Umkristallisieren aus An ohne Ae-Zusatz gab ein farbloses Kristallpulver (ca. 3 mg), Smp. 201–209°. Farb-reaktion mit 84proz. H_2SO_4 : dunkelgelb (0'), orange (5'–60'), blassbeige (240'). Zur Analyse reichte die Menge nicht aus.

Die Mikroanalysen wurden teils im Mikrolabor (Leitung E. Thommen) unseres Instituts (OAB), teils bei Herrn A. Feisker, Brugg, (A. P.) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die Untersuchung des Zweig- und Wurzelholzes derjenigen Form von *Acokanthera Schimperi* wird beschrieben, die von den Giriama in Ostafrika zur Bereitung von Pfeilgift benützt wurde. Das untersuchte Material enthielt als Hauptglykosid Ouabain (ca. 0,2%).

Folgende einheitliche Nebenglykoside wurden in Kristallen isoliert: Aco-schimperosid N, Aco-schimperosid P (ein neuer Stoff), sowie in Spuren Substanz R2 (wahrscheinlich ebenfalls ein neuer Stoff). Acovenosid A war nicht nachweisbar.

Curriculum vitae

Als Sohn von August Thudium, Bankbeamter, von Basel und seiner Gattin Clara, geb. Stehlin, wurde ich, *Felix Rudolf Thudium*, am 28. April 1930 in Basel geboren.

Nach der Primarschule in Basel (1937–1941) trat ich 1941 ins Mathematisch-Naturwissenschaftliche Gymnasium, Basel, ein, wo ich im Frühjahr 1949 das Maturitätsexamen Typus C ablegte.

Im Sommersemester 1949 immatrikulierte ich mich an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel und begann mit dem Chemiestudium an der Anstalt für anorganische Chemie unter Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer, wo ich im Februar 1952 das Vorexamen in anorganischer Chemie bestand.

Im Sommersemester 1952 trat ich in die Anstalt für organische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. T. Reichstein über. Das Vorexamen in organischer Chemie legte ich im Mai 1954 ab.

Das Nebenfachexamen in Mineralogie bei Herrn Prof. Dr. M. Reinhard absolvierte ich im April 1951, dasjenige in Physik bei Herrn Prof. Dr. P. Huber im Mai 1952 und dasjenige in physikalischer Chemie bei Herrn Prof. Dr. W. Kuhn im Juli 1957.

Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. T. Reichstein begann ich im Sommer 1954 mit der Dissertation, die im Frühjahr 1957 abgeschlossen werden konnte.

Von April bis Jahresende 1957 war ich an der Organisch-Chemischen Anstalt unter Herrn Prof. Dr. T. Reichstein als Unterrichtsassistent tätig.

Während meines Studiums besuchte ich Vorlesungen und Praktika der folgenden Herren Professoren und Dozenten: E. Batschelet, M. Brenner, H. Dahn, H. Erlenmeyer, C. Grob, P. Huber, H. Kuhn, W. Kuhn, E. Miescher, H. Mohler, T. Reichstein, M. Reinhard, O. Schindler, E. Schlittler, Ch. Tamm, R. Wizinger und H. Zollinger.

Allen diesen Herren danke ich für die gute Ausbildung, die ich bei ihnen erhalten durfte.

